

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-25357

(43) 公開日 平成6年(1994)2月1日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 210/06	M J H	9053-4 J		
4/658	M F G	9053-4 J		
10/06				

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21) 出願番号	特願平3-275457	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成3年(1991)10月23日	(72) 発明者	井上 則英 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	神野 政弘 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	潮村 哲之助 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井 東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 新規なプロピレン系共重合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】プロピレンおよび少なくとも一種の炭素数6～25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンからなり、¹³C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.5以上であり、上記アルカジエンの含有率が0.01～30モル%であり、135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.01～10dl/gであり、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分散度(Mw/Mn)が1.5～4.0であることを特徴とする新規プロピレン系共重合体およびその製造方法。

【効果】このプロピレン系共重合体は容易に変性できるため種々の用途に利用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロピレンおよび少なくとも一種の炭素数6～25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンからなり、 ^{13}C -NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.5以上であり、上記アルカジエンの含有率が0.01～30モル%であり、135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10dl/gであり、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子重量分散度(Mw/Mn)が1.5～4.0であることを特徴とする新規プロピレン系共重合体。

【請求項2】 (A) シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする周期律表4族の遷移金属化合物

(B) 助触媒

からなる触媒の存在下プロピレンと少なくとも一種の炭素数6～25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンとを共重合させることを特徴とする特許請求の範囲第一項記載の新規プロピレン系共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規プロピレン系共重合体およびその製造方法に関する。詳しくはプロピレンと特定のアルカジエンとの共重合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 ポリプロピレン、特にアイソタクチックポリプロピレンはその優れた性質のために多くの用途に使用されているが、接着性、染色性が低いという欠点を有している。

【0003】 一方、これらの接着性、染色性を改良する目的でポリマー鎖中に不飽和結合を導入する試みがなされている。特開昭55-165907号公報、特開昭56-55409号公報、特開昭62-115008号公報には、チタンのハロゲン化物を主成分とするいわゆる立体規則性チーグラ-ナック触媒を用いてプロピレンと分岐1,4-ジエン共重合体やプロピレン、エチレン、分岐1,4-ジエン共重合体を製造する方法が記載されている。また、特開昭59-155426号公報には、チタンのハロゲン化物を主成分とするいわゆる立体規則性チーグラ-ナック触媒を用いて得られる不飽和結合を有するプロピレン系のブロック共重合体が開示されている。

【0004】 一方、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする遷移金属化合物、いわゆるメタロセン化合物、助触媒、例えばアルミノキサンと共に使用して α -オレフィンを重合することによりポリ- α -オレフィンが製造できることが知られている。

【0005】 特開昭58-19309号公報には、

(シクロペンタジエニル) : MeRHa1

(ここで、Rはシクロペンタジエニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル、ハロゲンであり、Meは遷移金属であり、Ha1はハロゲンである) で表される遷移金属化合物とアルミノキサンからなる触媒の存在下エチレンおよび/または α -オレフィンを重合または共重合させる方法が記載されている。

【0006】 特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセン化合物とアルミノキサンからなる触媒を用いることにより幅広い分子量分布を有するポリ- α -オレフィンが製造できることが記載されている。

【0007】 特開昭61-130314号公報には、立体的に固定したジルコン・キレート化合物およびアルミノキサンからなる触媒を用いてポリオレフィンを製造する方法が記載されている。また、同公報には、遷移金属化合物としてエチレン-ビス-(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル) ジルコニウムジクロリドを使用することにより、アイソタクチック度の高いポリオレフィンが製造する方法が記載されている。特開昭64-66124号公報には、珪素で架橋したシクロペンタジエニル化合物を配位子とする遷移金属化合物およびアルミノキサンを有効成分とする立体規則性オレフィン重合体製造用触媒が開示されている。

【0008】 特開平2-41303号公報には、下記式 $\text{R}''(\text{CpR}_n)(\text{CpR}'_m)\text{MeQ}$

(但し、各 Cpはシクロペンタジエニル又は置換されたシクロペンタジエニル環であり；各R_nは同一又は異なっているとしてもよく、1～20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり；各R'_mは同一又は異なっているとしてもよく、1～20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり；R''は触媒に立体剛性をもたらすCp環の間の構造的架橋であり；Meは元素の周期律表の4b, 5b, 又は6b族の金属であり；各Qは1～20炭素原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり； $0 \leq k \leq 3$ ； $0 \leq n \leq 4$ ；及び $1 \leq m \leq 4$ であり；及びR'_mは (CpR'_m) が (CpR_n) と立体的に相違しているように選択される、によって表記されるシンジオタクチックポリオレフィンを製造するために使用されるメタロセン触媒。を一成分とする触媒を使用することによってシンジオタクティシティーの良好なポリ- α -オレフィンが製造できることが記載されている。

【0009】 また、同公報には上記メタロセン化合物を2種以上使用することにより幅広い分子量分布を有するシンジオタクチックポリ- α -オレフィンが製造できることが記載されている。

【0010】 特開平2-274703号公報には、下記式(化1)

【0011】

【化1】

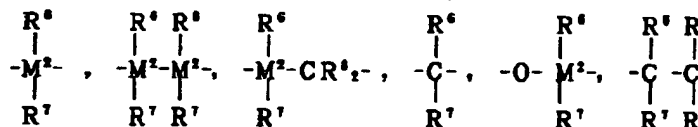


〔式中、 M^1 はチタニウム、ジルコニウム、バナジウム、ニオブまたはタンタルであり、 R^1 および R^2 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数6~20のアリールオキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリール

*ーアルキル基、炭素原子数7~40のアルキルアリール基または炭素原子数8~40のアリールアルケニル基を意味し、 R^3 および R^4 は異なっており、中心原子 M^1 と一緒にサンドイッチ構造を形成し得る単核または多核炭化水素基を意味し、 R^5 は

【0012】

【化2】



$=BR^5$, $=AlR^5$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO$, $=NR^5$, $=CO$, $=PR^5$ または $=P(O)R^5$ を意味し、その際 R^5 , R^7 および R^8 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10のフルオロアルキル基、炭素原子数6~10のフルオロアリール基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数1~10のアルコキシ基、炭素原子数2~10のアルケニル基、炭素原子数7~40のアリールアルキル基、炭素原子数8~40のアリールアルケニル基または炭素原子数7~40のアルキルアリール基を意味するかまたは、 R^5 および R^7 または R^5 および R^8 はそれぞれそれらの結合する原子と一緒に成

環を形成し、そして M^2 は珪素、ゲルマニウムまたは鉛である。〕で表される遷移金属成分およびアルミノキサンからなる触媒の存在下にオレフィンを重合することにより高分子量のシジオタクチックポリオレフィンを製造する方法が記載されている。

【0013】また、特開平2-274704号公報には、同様のハフニウム化合物を用いて高分子量のシジオタクチックポリオレフィンを製造する方法が記載されている。一方、上記のようないわゆるカミンスキー型触媒の活性種が $[Cp^1_2MR]^+$ (ここで Cp^1 = シクロペンタジエニル誘導体、 $M = Ti, Zr, Hf$, R = アルキル) で表されるような遷移金属カチオンであることが示唆されて以来、アルミノキサン類を助触媒とし

な触媒系もいくつか報告されている。

【0014】Tanbe らは、J. Organometall. Chem., 347, C9 (1988) に $[Cp_2TiMe(THF)]^+$ (BPh_4) $^-$ (Me = メチル基、 Ph = フェニル基) で表される化合物を用いてエチレン重合に成功している。

【0015】Jordan らは、J. Am. Chem. Soc., 109, 41

11 (1987) で、 $[Cp_2ZrR(L)]^+$ (R = メチル基、ベンジル基、 L = ルイス塩基) のようなジルコニウム錯体がエチレンを重合することを示している。

【0016】特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報にはシクロペンタジエニル金属化合物およびシクロペンタジエニル金属カチオンを安定化することのできるイオン性化合物とからなる触媒を用いてオレフィンを重合する方法が記載されている。Zambelli らは、Macromolecules, 22, 2186 (1989) に、シクロペンタジエンの誘導体を配位子とするジルコニウム化合物と、トリメチルアルミニウムとフルオロジメチルアルミニウムとを組み合わせた触媒により、アイソタクチックポリプロピレンが製造できることを報告している。特開平3-179005号公報には、a) メタロセン化合物、b) アルミニウムアルキル、およびc) ルイス酸からなるオレフィン重合用触媒が開示されている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】上記のようなチーグラ-ナック型触媒を用いて不飽和結合を有するプロピレン系共重合を製造する方法は、共重合効率が悪く、生成ポリマー中に不飽和結合を導入するためには大量のジエンモノマーを重合系内に導入する必要がある。そのうえ、得られる共重合体は分子量分布が広く、透明性、力学物性に劣っていた。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決し、優れた物性を有するアイソタクチックポリプロピレン-ジエン共重合体を効率よく製造する方法について鋭意検討した結果、特定の触媒の存在下プロピレンとジエン化合物とを共重合させることにより、前述の目的が達成されることを見出し本発明を完成するに至った。

【0019】すなわち本発明は、プロピレンおよび少な

くとも一種の炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンからなり、¹³C-NMRで測定したアイソタクチックペンタッド分率が0.5以上であり、上記アルカジエンの含有率が0.01~30モル%であり、135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度[η]が0.01~10dl/gであり、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分散度(Mw/Mn)が1.5~4.0であることを特徴とする新規プロピレン系共重合体を提供し、さらに本発明は、

(A) シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする周期律表4族の遷移金属化合物

(B) 助触媒

からなる触媒の存在下プロピレンと少なくとも一種の炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンとを共重合させることを特徴とする前記新規プロピレン系共重合体の製造方法である。

【0020】本発明の新規プロピレン系共重合体は、プロピレンと0.01~30モル%、好ましくは0.1~20モル%含有率の少なくとも一種の炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンからなる。実質的にアイソタクチック構造を有するプロピレン系共重合体である。

【0021】また、本発明の新規プロピレン系共重合体は、¹³C-NMRで測定したメチル基のアイソタクチックペンタッド連鎖分率が0.5以上、好ましくは0.6以上であり、135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度[η]は0.01~10dl/g、好ましくは0.1~10dl/gの値を持ち、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分散度(Mw/Mn)が1.5~4.0、好ましくは2.0~3.5の値を持つ。

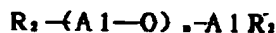
【0022】本発明の新規プロピレン系共重合体は、前記示したような(A)シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基、またはそれらの誘導体を配位子とする周期律表4族の遷移金属化合物、および(B)助触媒からなる触媒の存在下プロピレンとアルカジエンとを共重合させることにより製造できる。

【0023】本発明において(A)成分として使用される遷移金属化合物は、実質的にアイソタクチック構造のポリプロピレンを与えることのできるメタロセン化合物である。そのようなメタロセン化合物は、例えば、特開昭61-130314号公報、特開平1-197490号公報、特開平1-203409号公報、特開平1-275608号公報、特開平1-301704号公報、特開平2-131488号公報、特開平3-12406号公報、特開平3-12407号公報などに記載されているような公知の化合物を挙げることができる。より具体的には、例えば、エチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド等のジルコニウム化合物の他に同様のハフニウム化合物を挙げることができる。

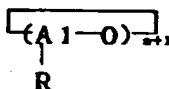
【0024】遷移金属化合物とともに使用される助触媒としては、先に述べたようなメタロセン化合物とともに使用されている公知の助触媒を本発明の共重合の際にも使用することができる。そのような助触媒としては例えば、公知のアルミノキサンその他、特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報に記載されているようなイオン性の化合物、特開平3-179005号公報に記載されているようなアルミニウムアルキルおよびルイス酸からなる助触媒を挙げることができる。アルミノキサン類としては一般式

【0025】

【化3】



および/または



(ここでRは炭素数1~3の炭化水素基、nは2以上の整数を示す。)で表される化合物であり、特にRがメチル基であるメチルアルミニウムでnが5以上、好ましくは10以上のものが利用される。上記アルミノキサン類には若干のアルキルアルミニウム化合物が混入していても差し支えない。

【化3】

【0026】本発明において上記遷移金属化合物に対するアルミノキサンの使用割合としては10~10000モル倍、通常50~10000モル倍である。本発明において共重合の際プロピレンとともに供給されるアルカジエンは炭素数6~25の一つの末端二重結合および一つ内部二重結合を有するアルカジエンであり、その中でも分岐状アルカジエンがプロピレンとの共重合性が良好で好適に利用される。そのような好適なアルカジエンの具体例としては、例えば4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、2-メチル-2,7-オクタジエンなどが挙げられる。これらのアルカジエンの使用量としては目的とする共重合体中のアルカジエン含有率によって異なるが、通常、プロピレンの1/10000~1/10である。

【0027】本発明の方法で行われる重合方法および重合条件については特に制限はなく α -オレフィンの重合で行われる公知の方法が用いられ、不活性化炭素媒体を用いる溶液重合法、または実質的に不活性化炭素媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用でき、重合温度としては-100~200℃、重合圧力としては常圧~100 kg/cm²で行うのが一般的である。好ましくは-50~100℃、常圧~50 kg/cm²である。

【0028】本発明における触媒成分の処理あるいは重合に際し使用される炭化水素媒体としては例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素の他に、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素も使用することができる。

【0029】本発明においては、プロピレンの単重合のみならず、実質的にシジオタクチック構造を有する限り、例えばプロピレンとエチレン、プロピレンと1-ブテンなどの炭素数2~25程度のエチレンまたは α -オレフィンとの共重合体を製造する際にも利用できる。

【0030】本発明による共重合体は分子鎖中に不飽和結合を有しているので、これに例えば特開昭57-57726、特開昭57-59934号公報に開示されているようなポリマー反応による極性基を有するポリマーの合成、EPDMで行われているような架橋反応に利用することができ、特に高分子量の共重合体が容易に得られるので優れた物性のポリマーが得られ、工業的に価値が高い。

【0031】

【実施例】以下に本発明を実施例によって具体的に説明する。

実施例1

充分窒素置換した1.5リットルのオートクレーブに特開昭61-130314号公報記載の方法により合成したエチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリド3.0mgおよび東ソー・アクゾ社製メチルアルミノ

キサン(重合度17.7)0.8gを装入し、さらに液体プロピレン0.75lおよび特開昭60-89436号公報記載の方法により合成したメチル-1,4-ヘキサジエン21.9gを加えた。40℃で1時間重合を行った後、得られたポリマーをヘプタンで洗浄、乾燥することにより77.5gのプロピレン-ジエンコポリマーを得た。このコポリマーの135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度(以下 $[\eta]$ と略記する)は0.18dl/g、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定した分子量分散度(Mw/Mn)は2.7であった。¹³C-NMRで求めたアイソタクチックペンタッド分率は0.811、¹H-NMR測定で、ベンゼン-d₆を溶媒としテトラメチルシランを基準として5.0~5.2ppmに観測されるピーク強度より求めたジエン含有率は1.1モル%であった。

【0032】実施例2

メチル-1,4-ヘキサジエンの代わりに2-メチル-2,7-オクタジエン(シエル化学社製)22.4gを用いた以外は実施例1と同様にして重合を行った。得られたコポリマーは61.4g、このコポリマーの $[\eta]$ は0.20dl/g、Mw/Mnは2.6、アイソタクチックペンタッド分率は0.820、ジエン含有率は0.4モル%であった。

【0033】実施例3

エチレンビス(1-インデニル)ジルコニウムジクロリドの代わりにジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド2.0mgを使用した以外は実施例1と同様にして重合を行った。得られたポリマーは94.6g、このポリマーの $[\eta]$ は0.84dl/g、Mw/Mnは2.8、アイソタクチックペンタッド分率は0.937であった。ジエン含有率は0.9モル%であった。

【0034】実施例4

メチル-1,4-ヘキサジエンの代わりに2-メチル-2,7-オクタジエン(シエル化学社製)22.4gを用いた以外は実施例3と同様にして重合を行った。得られたコポリマーは107.2g、このコポリマーの $[\eta]$ は0.77dl/g、Mw/Mnは2.7、アイソタクチックペンタッド分率は0.905、ジエン含有率は1.7モル%であった。

【0035】実施例5

用いるメチル-1,4-ヘキサジエンの量を7.3gとした以外は実施例3と同様にして重合を行った。得られたポリマーは89.2g、このポリマーの $[\eta]$ は0.97dl/g、Mw/Mnは2.4、アイソタクチックペンタッド分率は0.956、ジエン含有率は0.3モル%であった。

【0036】実施例6

用いる2-メチル-2,7-オクタジエンの量を7.5gとした以外は実施例4と同様にして重合を行った。得

られたポリマーは114.2g、このポリマーの $[\eta]$ は0.96dl/g、 M_w/M_n は2.3、アイソタクチックペンタッド分率は0.932、ジエン含有率は0.9モル%であった。

【0037】比較例1

固体触媒成分の調製

塩化マグネシウム20g、フタル酸ジイソブチル6ml、四塩化チタン7mlを振動ミルを用いて40時間共粉砕した後、沸騰トルエンにて処理することにより固体触媒成分を得た。

【0038】重合

上記調製した固体触媒成分10mg、ジフェニルジメトキシシラン0.03ml、トリエチルアルミニウム0.1mlを触媒として使用した以外は実施例1と同様にしてプロピレンとメチル-1,4-ヘキサジエンとの共重合を試みた。しかしながら、生成ポリマーを $^1\text{H-NMR}$

R測定した結果、不飽和結合に帰属されるピークは観測されなかった。

【0039】比較例2

触媒として、丸紅ソルベイ社製三塩化チタン50mgおよびジエチルアルミニウムクロリド27mgを使用した以外実施例1と同様にしてプロピレンとメチル-1,4-ヘキサジエンとの共重合を試みた。しかしながら、生成ポリマーを $^1\text{H-NMR}$ 測定した結果、不飽和結合に帰属されるピークは観測されなかった。

10 【0040】

【発明の効果】本発明の方法を実施することにより、効率良くポリマー中に不飽和結合を有するポリプロピレン系共重合体を得ることができる。また、本発明の共重合体は分子鎖中に不飽和結合を有するため、ポリマー中の不飽和結合を変性する公知の方法によって性質の改良されたポリマーを得ることができる。